

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073964  
(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
G03G 9/08

(21)Application number : 08-246900

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.08.1996

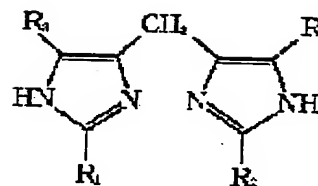
(72)Inventor : SHINBA MICHIOYOSHI

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner for electrostatic charge image development excellent in a low temperature fixing property and an offset resistant property and with less lowering of picture image density.

SOLUTION: The maximal endothermic peak P1 in a temperature region exists at 60° C-90° C, the maximal endothermic peak P2 in the temperature region exists at 50° C-150° C, a difference between peak temperature of the maximal endothermic peak P1 and peak temperature of the maximal endothermic peak P2 is more than 15° C and an electric charge controller is an imidazole derivative shown in an expression (R1, R2, R3, R4 are a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group and an aralkyl group, and they are right to be the same or different from each other).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3347600  
[Date of registration] 06.09.2002  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-73964

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>G 0 3 G 9/097  
9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 5 1  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平8-246900

(22)出願日 平成8年(1996) 8月30日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 棟業 理可

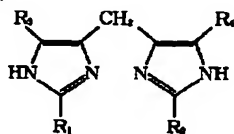
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 低温定着性及び耐オフセット性に優れの画像濃度低下が少ない静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、ワックス成分及び電荷制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスが示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、60℃～90℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>1</sub>があり、90℃～150℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>2</sub>があり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>のピーク温度と該最大吸熱ピークP<sub>2</sub>のピーク温度の差が15℃以上であり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が50℃以上であり、該電荷制御剤が下記に示されるイミダゾール誘導体(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、同一であっても異なって

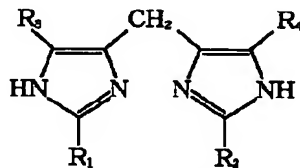
いても良い。)である静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、ワックス成分及び電荷制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスが示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、60℃～90℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>1</sub>があり、90℃～150℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>2</sub>があり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>のピーク温度と該最大吸熱ピークP<sub>2</sub>のピーク温度の差が15℃以上であり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が50℃以上であり、

該電荷制御剤が下記に示されるイミダゾール誘導体

## 【化1】



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、同一であっても異なっても良い。)であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく追求されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】例えばトナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。例えば、熱ローラーによる圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法がある。

【0006】加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーやフィルムの表面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機において非常に良好である。しかしながら上記方法では、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが熔融状態で接触するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィルム表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の必須条件の一つとされている。

【0007】従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になる等の問題点を有している。

【0008】これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いなく、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを、巻きとり式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0009】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着性、耐オフセット性などのさらなる性能向上がなければ対応しき

れず、それはトナーのバインダー樹脂、離型剤のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0010】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0011】これらのワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、低温定着性が十分ではなく、耐ブロッキング性を悪化させていた。

【0012】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えば特開昭52-3305号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭62-100775号公報、特開平4-124676号公報、特開平4-299357号公報、特開平4-362953号公報、特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0013】しかし、これらのトナーにおいても、耐高温オフセット性や現像性は優れているが低温定着性が今一歩であったり、耐低温オフセット性や低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、現像性が低下するなどの弊害があったりしていた。

【0014】さらに、いずれのトナーも、現像される静電潜像の帯電極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある、トナーに帯電性を付与する為に、染料、顔料あるいは荷電制御剤を添加することが、一般に知られている。この中で、正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、四級アンモニウム塩やこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、三級アミノ基あるいは四級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマーなどが知られている。

【0015】しかしながら、これら従来の正荷電制御剤では、トナー自身の摩擦帯電性が定着助剤として含有するワックスの種類やDSC昇温時の吸熱特性の影響を受けやすく、環境依存性の少ない安定した現像性をトナーに付与させることが困難である。具体的には例えば、低温低湿の環境下では、トナーの帯電量が著しく過剰になり現像器を構成するトナー担持体上で、トナーコートが不均一になる、いわゆるブロッチが発生したり、また、高温高湿の環境下では、トナーの帯電量が不足して画像濃度を低下したり、トナー担持体表面に該荷電制御剤が選択的に付着して汚染をきたし、更に画像濃度の低下やカブリなどの画像欠陥が発生しやすい問題があった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は上記のごとき問題点を解決することを目的とする。

【0017】即ち、本発明の目的は、低温定着性及び耐オフセット性に優れた定着温度範囲の広い静電荷像現像

用トナーを提供することにある。

【0018】更に、本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れ、現像性が劣化しない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

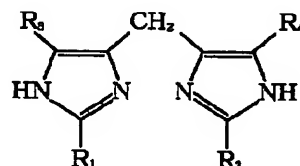
【0019】更に、本発明の目的は、高温高湿、低温低湿などのさまざまな環境で、安定した画像濃度が得られ、カブリがなく更に、現像器内のトナー担持体上でトナーコートの一貫性が安定した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックス成分及び電荷制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスが示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、60℃～90℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>1</sub>があり、90℃～150℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>2</sub>があり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>のピーク温度と該最大吸熱ピークP<sub>2</sub>のピーク温度の差が15℃以上であり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が50℃以上であり、該電荷制御剤が下記に示されるイミダゾール誘導体

【0021】

【化2】



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、同一であっても異なっても良い。)であることを特徴とすることにより、前記目的を達成するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明においては、該ワックスの示差走査熱量計より測定したDSC曲線のデータを解析することによって、ワックスの転移、融解に伴う吸熱ピークが観測され、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができる。

【0023】本発明のトナーに含有されるワックスは、60～90℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>1</sub>があり、90～150℃にこの温度領域での最大吸熱ピークP<sub>2</sub>があり、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>と該最大吸熱ピークP<sub>2</sub>のピーク温度差が15℃以上(好ましくは20℃以上、特に好ましくは25℃以上)であることにより、該最大吸熱ピークP<sub>1</sub>を含む吸熱ピークのワックス成分が比較的低温の温度範囲で融解することで、該結着樹脂に可塑効果を与え、耐低温オフセット性及び低温定着性を向上させる。また、該最大吸熱ピークP<sub>2</sub>を含む吸熱ピークのワックス成分が比較的高温の温度範囲で融解することにより、離型効果が現れ、良好な耐高温オフセット

性が得られる。

【0024】また、該最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が50℃以上であることで、該結着樹脂の低分子量成分への過度の可塑効果が抑制されるので、耐ブロッキング性を保持することができる。

【0025】該最大吸熱ピーク $P_1$ が60℃未満或いは該最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が50℃未満の場合は、ワックスの融解開始温度が低くなりすぎ、可塑効果がかなり低温側から働くため、耐ブロッキング性及び現像性が劣化する。

【0026】該最大吸熱ピーク $P_1$ が90℃を超える場合は、該結着樹脂への充分な可塑効果が得られず、良好な低温定着性が得られない。

【0027】該最大吸熱ピーク $P_2$ が90℃未満の場合は、該結着樹脂への可塑効果による低温定着性には有効であるが、耐ブロッキング性が劣り、また、ワックスが早く融解してしまうため、耐高温オフセット性を満足することができなくなる。

【0028】該最大吸熱ピーク $P_2$ が150℃を超える場合は、ワックスの融解温度が高すぎ、複写機等の定着装置の稼働可能温度範囲において充分な離型効果を発揮できず、結果的に耐高温オフセット性が劣ることになる。

【0029】該最大吸熱ピーク $P_1$ のピーク温度と該最大吸熱ピーク $P_2$ のピーク温度の差が15℃未満の場合は、低温定着性と耐高温オフセット性へ寄与する融解温度範囲のワックス成分のバランスがとりにくくなり、両方の性能を効果的に発揮させることができない。好ましくは、該最大吸熱ピーク $P_1$ のピーク温度と該最大吸熱ピーク $P_2$ のピーク温度の差が20℃以上であることが良い。これにより、該最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークのワックス成分の該最大吸熱ピーク $P_2$ を含む吸熱ピークのワックス成分に対する過度の可塑効果を抑えられ、ワックスの分散不良によるクリーニング性の悪化や感光体上への融着を防止することができる。

【0030】また、ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークの終点のオンセット温度よりも該最大吸熱ピーク $P_2$ を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が高いことが良い。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性のいずれの性能にも寄与が少ない融解温度範囲のワックス成分が少なくなり、より多くのワックス成分がそれぞれの性能が一番発揮される融解温度範囲に存在できるようになる。

【0031】該最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークの終点のオンセット温度が、該最大吸熱ピーク $P_2$ を含む吸熱ピークの始点のオンセット温度以上の場合、低温定着性と耐高温オフセット性のいずれの性能にも寄与が少ない融解温度範囲のワックス成分の割合が多くなるた

め、両方の性能を顕著に向上させることはできない。

【0032】特に好ましくは、該最大吸熱ピーク $P_1$ のピーク温度と該最大吸熱ピーク $P_2$ のピーク温度の差が25℃以上であることが良い。これにより、ワックス成分がそれぞれの状況に応じて、より高い性能を発揮することができるようになる。したがって、トナー中に多量のワックスを添加させなくてもよく、トナー製造時の機材への融着の心配がなく、製造安定性に優れる。

【0033】本発明のトナーに含有されるワックスは、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類などの、飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリンアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類などの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの、不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0034】好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又はその他の触媒を用いて重合した低分子量のアル

キレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、アルキレンポリマーを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいは、これらを水素添加して得られる合成炭化水素などから、特定の成分を抽出分別したワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。あるいは、直鎖状のアルコール、脂肪酸、酸アミド、エステルあるいは、モンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0035】中でも好ましいものは、チーグラ触媒又はその他の触媒を用いてエチレンなどのオレフィンを重合したものと及びこの時の副生成物、フィッシュアトロブシェワックスなどの炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。また、炭素数が数百、特に百ぐらいまでの末端に水酸基をもつ長鎖アルキルアルコールも好ましい。更に、アルコールにアルキレンオキシドを付加したものも好ましく用いられる。

【0036】そして、これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別し、分子量分布をシャープにしたワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークがシャープになり、必要な融解挙動範囲の成分が占める割合が多くなるので更に好ましい。中でも、このように分別したワックスを2種類以上用いることが、低温定着性、耐ブロッキング性及び耐高温オフセット性に対し、これらの性能がバランス良く向上するために必要な融解挙動範囲のワックス成分を無駄なくトナー中に含有せしめられる点で特に好ましい。

【0037】本発明に係るトナーに該ワックスを含有せしめるためには、

①ワックス、結着樹脂及びその他の添加物をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、冷却固化後粉碎をおこなう。

【0038】②2種類以上のワックスを含有せしめる場合には、予めワックス同士をワックス溶融温度以上で攪拌しながら溶融混合し、冷却固化後粉碎を行ってから①の方法を行う。

【0039】③結着樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶解液温度を上げ、攪拌しながらワックスを添加混合し、脱溶媒・乾燥の後、粉碎をおこなってから①の方法を行う。等があげられる。好ましくは②、③の方法がワックスのトナー中への分散性の点で良く、更に好ましくは③の方法が製造安定性の点で優れている。

【0040】本発明のトナーにおいては、該ワックスを

2種類含有する場合には、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、2種類を比較して、低温領域に最大吸熱ピークをもつワックスを0.1～1.5重量部（好ましくは0.5～1.0重量部）、高温領域に最大吸熱ピークをもつワックスを0.1～1.2重量部（好ましくは0.5～1.0重量部）含有するのが良い。

【0041】また、該ワックスを3種類以上含有する場合には、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、最も低温領域に最大吸熱ピークをもつワックスを0.1～1.5重量部（好ましくは0.5～1.0重量部）その他のワックスを0.1～1.0重量部（好ましくは0.5～0.7重量部）含有するのが良い。

【0042】これにより、耐ブロッキング性を阻害することなく、低温定着性と耐オフセット性の性能を効果的に向上することができる。

【0043】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100重量部に対し、0.2～2.0重量部で用いられ、好ましくは0.5～1.0重量部で用いるのが効果的である。

【0044】本発明のトナーに含有しうるワックスは、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピーク $P_1$ の高さ（ $H_1$ ）と該最大吸熱ピーク $P_2$ の高さ（ $H_2$ ）と該両ピーク間の極小値の高さ（ $H_3$ ）の間に $H_1 : H_2 : H_3 = 1 : (0 \sim 0.5) : (0.1 \sim 1.5)$

の関係が成り立つことが好ましい。該最大吸熱ピーク $P_2$ の高さ（ $H_2$ ）が0.1未満の場合は、ワックスの離型効果が現れにくくなるため、耐オフセット性が損なわれる。また、該最大吸熱ピーク $P_2$ の高さ（ $H_2$ ）が1.5を超える場合は、ワックスの可塑効果が現れにくくなるため、低温定着性が劣る。また、該両ピーク間の極小値の高さ（ $H_3$ ）が0.5を超える場合は、低温定着性や耐オフセット性に効果的に寄与しないワックス成分が全体的に増加するため、その効果が減少する。

【0045】本発明においてワックスの示差走査熱量計によるDSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用される。

【0046】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。各温度の定義は次のように定める。（図1及び図2に本発明のトナーにおけるワックスの昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す概略図を示す。）

<最大吸熱ピーク $P_1$ を含む吸熱ピークにおける各温度

&gt;

・最大吸熱ピークのピーク温度 ( $P_1P$ )

昇温時の60~90℃の温度領域で最大の吸熱ピークを示すピークのピークトップ温度。

【0047】・吸熱ピークの始点のオンセット温度 ( $S_1-OP$ )

昇温時曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0048】・吸熱ピークの終点のオンセット温度 ( $E_1-OP$ )

昇温時曲線の微分値が最後に極小となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0049】<最大吸熱ピーク  $P_2$  を含む吸熱ピークにおける各温度>・最大吸熱ピークのピーク温度 ( $P_2P$ )

昇温時の90~150℃の温度領域で最大の吸熱ピークのピークトップ温度。

【0050】・吸熱ピークの始点のオンセット温度 ( $S_2-OP$ )

昇温時曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0051】本発明のトナーに含有されるワックスは、該ワックスのGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) により測定されるクロマトグラムにおいて、最大吸熱ピーク  $P_1$  を含む吸熱ピークのワックス成分が、 $M_n$ は100~2000、 $M_w/M_n$ は2.0以下 (好ましくは1.7以下、更に好ましくは1.5以下) であり、最大吸熱ピーク  $P_2$  を含む吸熱ピークのワックス成分が、 $M_n$ は200~8000、 $M_w/M_n$ は7以下 (好ましくは5以下、更に好ましくは3以下) であること、各々のワックス成分の分子量分布がよりシャープなので、低温定着性、耐ブロッキング性及び耐オフセット性を効果的に向上させるために不必要な成分を含まず、本発明の目的を満足しうるものになる。

【0052】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0053】

装置: GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

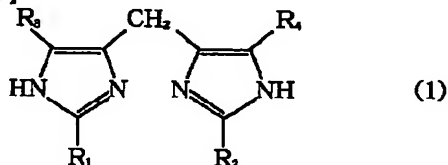
【0054】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0055】本発明で含有される電荷制御剤は、下記一般式(1)で示されるイミダゾール誘導体である。

【0056】

【化3】

10



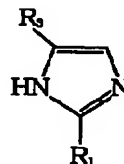
( $R_1, R_2, R_3, R_4$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、同一であっても異なっても良い。)

【0057】上述のワックスに一般式(1)で示されるイミダゾール誘導体を併用すれば、本発明のトナーの低温定着性、耐オフセット性を損なうことなく高温高湿、低温低湿に強い、帯電レベルの高いトナーを得ることができる。また、ブロッチ、スリーブ汚染がなく、高濃度でカブリの少ない画像が得られ、かつ選択現像の抑えられた優れた現像性のトナーが得られる。

【0058】該電荷制御剤は次のようにして合成する。エタノールを溶媒として、以下のイミダゾール化合物にホルムアルデヒドと、触媒として水酸化カリウムを加えて数時間環流させる。析出したものを濾過し、水洗いした後で、再びメタノールで再結晶させる。

【0059】

【化4】

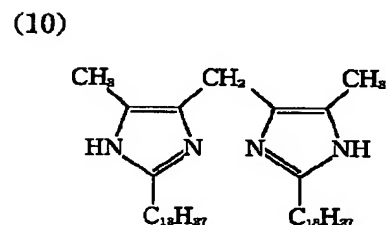
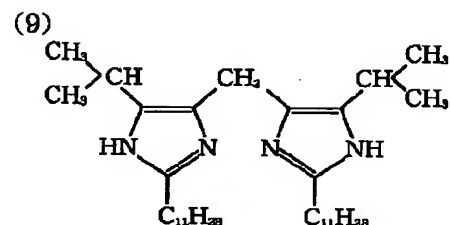
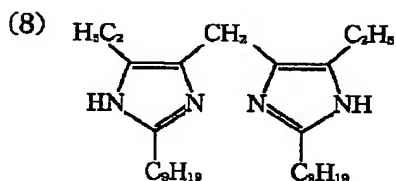
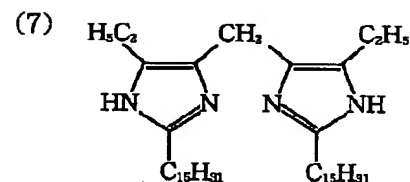
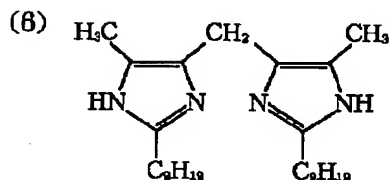
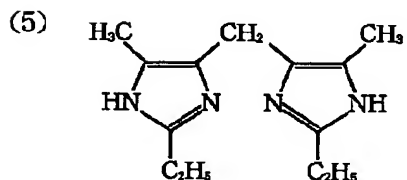
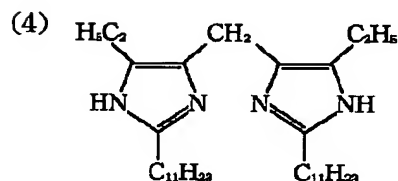
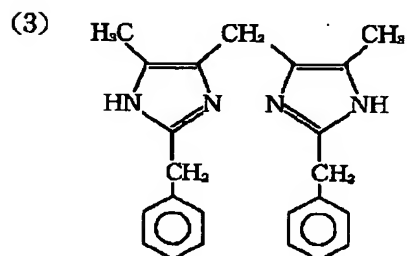
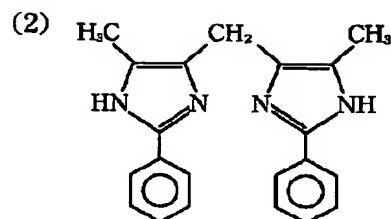
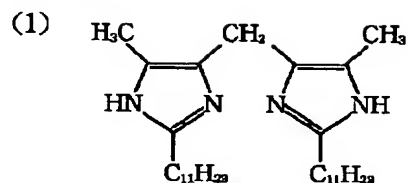


【0060】この合成方法は本発明の電荷制御剤をなんら限定するものではなく、以下に本発明にかかわる上記電荷制御剤としての化合物例を示すが、これらは取扱の容易さも考慮した代表例であり、同様に本発明のトナーをなんら限定するものではない。

【0061】

【化5】

11  
化合物例：



【0062】一般に上記化合物の重量平均粒径D4は0.01~15μm、より好ましくは1~8μmのものを使用するのが良い。

【0063】また、該化合物はトナー100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのが良い。添加方法としては、内添する場合と外添する方法がある。0.01重量部より少ないと、トナーが十部帯電量を持つことができず、電荷制御剤を添加した効果が現われない。一方、20重量部より多いと、過剰添加となり、トナー中、凝集したかたちで存在したり、トナー一個当たりの該化合物の存在量が不均一になりがちで、好ましい添加量といえない。

【0064】本発明者は、該電荷制御剤が本トナーに対して、該ワックスによって見いだされた低温定着性、耐オフセット性の向上を損なうことなく、優れた現像性が得られることを見出した。

【0065】また、該電荷制御剤は、トナーの低温定着性の機能を果たす成分（低分子量のバインダーなど）中で、製造上負荷が係りにくい状態にあっても、良好な分散状態が得られることを見出した。

【0066】また、該化合物は熱安定性に優れているので、混練時や複写時の高温オフセット発生の温度まで、安定した品質を保つことができることを見出した。

【0067】また該電荷制御剤はトナー中で優れた現像性を発揮する。該電荷制御剤は現像器中のトナー担持体



やキャリアなどトナー摩擦帯電部材等の表面を汚染しないので、高画像濃度を安定に維持できる。また、該電荷制御剤は高温高湿、低温低湿に強いので、様々な環境において、朝一の画像濃度低下や画像濃度の立ち上がりもなく、カブリもなく、一枚目から良好で鮮明な画像が得られること、また、特に低温低湿下で発生し易くなるブロッコチも抑制することができることを見出した。

【0068】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0069】例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0070】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0071】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていてもよくまた混合樹脂でもかまわない。

【0072】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合化合物として用いられる。

【0073】該結着樹脂の合成方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法のいずれでも良い。

【0074】塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を早めることで、低分子量の重合体を得ることもできるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また開始剤量や反応温度を調節することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物の中で低分子量体を得る時には好ましい。

【0075】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマー-混合物の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0076】反応温度としては、使用する溶媒、開始剤、重合するポリマーによって異なるが、70℃～230℃で行なうのが良い。溶液重合においては溶媒100重量部に対してモノマー30重量部～400重量部で行なうのが好ましい。

【0077】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体をよく混合できる。

【0078】また、高分子量成分やゲル成分を得る重合法としては、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

【0079】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行なう方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行なわれる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容

易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として他の方法に比較して有利である。

【0080】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要であるので懸濁重合が簡便な方法である。

【0081】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行なうのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。また開始剤種類としては、水に不溶或は難溶のものであれば用いることが可能である。

【0082】使用する開始剤としては、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパービバレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタ

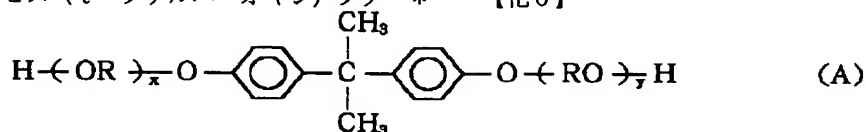
\**n*、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用できる。

【0083】その使用量はモノマー100重量部に対し、0.05重量部以上（好ましくは0.1～1.5重量部）の濃度で用いられる。

【0084】本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

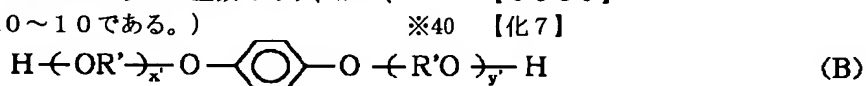
【0085】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また

(A) 式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；  
【0086】  
【化6】

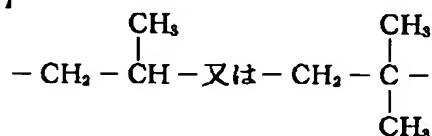


【0087】(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、*x*, *y*はそれぞれ0以上の整数であり、かつ、*x* + *y*の平均値は0～10である。)

※【0088】また(B)式で示されるジオール類；  
【0089】



【0090】(式中、R'は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は  
【0091】  
【化8】



であり、*x*', *y*'は0以上の整数であり、かつ、*x*'

+ *y*'の平均値は0～10である。)が挙げられる。

【0092】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；*n*-ドデセニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアル

キルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

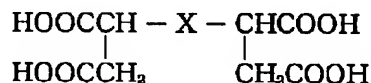
【0093】また、架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0094】3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0095】また、本発明における3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0096】

【化9】



【0097】(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5～30のアルキレン基又はアルケニレン基)で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0098】本発明に用いられるアルコール成分としては40～60mol%、好ましくは45～55mol%、酸成分としては60～40mol%、好ましくは55～45mol%であることが好ましい。

【0099】また3価以上の多価の成分は、全成分中の1～60mol%であることも好ましい。

【0100】現像性、定着性、耐久性、クリーニング性の点からスチレン-不飽和カルボン酸誘導体共重合体、ポリエステル樹脂、及びこれらのブロック共重合体、グラフト化物、更にはスチレン系共重合体とポリエステル樹脂の混合物が好ましい。本発明のトナーに使用される結着樹脂のT<sub>g</sub>(ガラス転移点)は、好ましくは50～

70℃である。

【0101】また、本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、GPCにより測定される分子量分布で10<sup>5</sup>以上の領域にピークを有することが好ましく、更に3×10<sup>3</sup>～5×10<sup>4</sup>の領域にもピークを有することが定着性、耐久性の点で好ましい。

【0102】また、正帯電性トナーの場合には、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-メタクリル-アクリル共重合体、スチレン-メタクリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂及び、これらのブロック共重合体、グラフト化物、ブレンド樹脂が現像性の点で好ましい。

【0103】加熱定着用トナーの場合は、結着樹脂としてスチレン系共重合体を使用する時には、ワックスの効果を十分に発揮させるとともに可塑効果による弊害である耐ブロッキング性、現像性の悪化を防ぐために、以下のようなトナーが好ましい。

【0104】トナーのGPC(ジェルパーメーションクロマトグラフィ)による分子量分布において、3×10<sup>3</sup>～5×10<sup>4</sup>の領域、好ましくは3×10<sup>3</sup>～3×10<sup>4</sup>の領域、特に好ましくは5×10<sup>3</sup>～2×10<sup>4</sup>の領域に少なくともひとつのピーク(P<sub>1</sub>)が存在することで、良好な定着性、現像性、耐ブロッキング性を得ることができる。3×10<sup>3</sup>未満では、良好な耐ブロッキング性が得られず、5×10<sup>4</sup>を超える場合には良好な定着性が得られない。また10<sup>5</sup>以上の領域、好ましくは3×10<sup>5</sup>～5×10<sup>6</sup>の領域に少なくともひとつのピーク(P<sub>2</sub>)が存在し、3×10<sup>5</sup>～2×10<sup>6</sup>の領域に10<sup>5</sup>以上の領域での最大ピークがあることが特に好ましく、良好な耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、現像性が得られる。このピーク分子量は、大きいほど高温オフセットには強くなるが、5×10<sup>6</sup>以上の領域ピークが存在する場合には、圧力のかけることのできる熱ロールでは問題ないが、圧力のかけられない時には、弾性が大きくなり定着性に影響を及ぼすようになる。従って、中低速機で用いられる比較的圧力の低い加熱定着においては、3×10<sup>5</sup>～2×10<sup>6</sup>領域にピークが存在し、これが10<sup>5</sup>以上の領域での最大ピークであることが好ましい。

【0105】また、10<sup>5</sup>以下の領域の成分を50%以上、好ましくは60～90%、特に好ましくは65～85%とする。この範囲内にあることで、良好な定着性を示す。50%未満では、十分な定着性が得られないだけでなく粉砕性も劣るようになる。また90%を超えるような場合には、ワックス添加による可塑効果の弊害に対して弱くなる傾向にある。

【0106】ポリエステル系樹脂の使用時には、トナーのGPCによる分子量分布において分子量3×10<sup>3</sup>～1.5×10<sup>4</sup>の領域、好ましくは4×10<sup>3</sup>～1.2×10<sup>4</sup>の領域、特に好ましくは5×10<sup>3</sup>～1×10<sup>4</sup>の

領域にメインピークが存在することが好ましい。更に、 $1.5 \times 10^4$ 以上の領域に少なくとも1つのピークまたショルダーが存在するかあるいは $5 \times 10^4$ 以上の領域が5%以上であることが好ましい。また $M_w/M_n$ が10以上であることも好ましい。

【0107】メインピークが $3 \times 10^4$ 未満である場合にはワックス添加による可塑効果の弊害を受け易く、耐ブロッキング性、現像性が低下しやすくなる。メインピークが $1.5 \times 10^4$ を超える場合には、良好な定着性が得られなくなる。 $1.5 \times 10^4$ 以上の領域にピーク、ショルダーが存在する場合や $5 \times 10^4$ 以上の領域が5%以上である場合や $M_w/M_n$ が10以上である場合にはワックス添加による可塑効果の弊害を抑制することが可能となる。

【0108】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0109】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 $\mu$ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^3 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H ( $H_N$ ), G2000H ( $H_N$ ), G3000H ( $H_N$ ), G4000H ( $H_N$ ), G5000H ( $H_N$ ), G6000H ( $H_N$ ), G7000H ( $H_N$ ), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0110】また、試料は以下のようにして作製する。

【0111】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45 $\sim$ 0.5 $\mu$ m、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5 $\sim$ 5mg/mlとなるように調整する。

【0112】本発明に係るトナー中には上記結着樹脂成

分の他に、該結着樹脂成分の含有量より少ない割合で以下の化合物を含有させてもよい。例えばシリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体などが挙げられる。

【0113】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0114】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上（特に30 $\sim$ 400m<sup>2</sup>/g）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.01 $\sim$ 8重量部、好ましくは0.1 $\sim$ 5重量部使用するのが良い。

【0115】また、該シリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0116】また、現像性、耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンなどの金属酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム等の金属塩；カオリンなどの粘土鉱物；アパタイトなどリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素などのケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトなどの炭素粉末が挙げられる。なかでも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムなどが好ましい。

【0117】更に次のような滑剤粉末を添加することもできる。テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；硫化モリブデン、アミノ酸およびアミノ酸誘導体が挙げられる。

【0118】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができ、二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものがすべて使用可能であるが、具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物などの平均粒径20 $\sim$ 300 $\mu$ mの粒子が使用される。

【0119】またそれらキャリア粒子の表面に、スチレ

ン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂等の物質を付着または被覆させたもの等が好ましく使用される。

【0120】本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ペリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0121】これらの強磁性体は平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～150重量部が良い。

【0122】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料があげられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し $0.1\sim 20$ 重量部、好ましくは $0.2\sim 10$ 重量部の添加量が良い。また同様の目的で、更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり樹脂100重量部に対し、 $0.1\sim 20$ 重量部、好ましくは $0.3\sim 10$ 重量部の添加量が良い。

【0123】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機

を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るトナーを得ることが出来る。

【0124】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0125】粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてコールターカウンターのマルチサイザーを用いて行った。

【0126】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターのマルチサイザーII型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim 5\text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターのマルチサイザーII型により、アパーチャーとして、トナー粒径を測定するときは、 $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて測定する。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出した。それから本発明に係わる重量基準の重量平均径を体積分布から求める。

【0127】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明する。

【0128】最初に、本発明に用いられるワックスについて述べる。

【0129】チーグラ触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、比較的低分子量のワックスA、ワックスAより高分子量のワックスDを製造した。そしてそれぞれのワックスを分別結晶化、真空蒸留法により、分子量分布をシャープにしたワックスB、C、E、Fを得た。表1にDSC測定データを記す。

【0130】

【表1】

23  
ワックスのDSC測定結果

ワックス		吸熱ピーク始点の ワット温度[℃]	最大吸熱ピーク温度 [℃]	吸熱ピーク終点の ワット温度[℃]	Mn	Mw/Mn
A	低分子量側	38	94	107	380	2.6
B	真空蒸留法	66	75	86	610	1.5
C	真空蒸留法	66	62	70	440	1.2
D	高分子量側	67	128	143	2000	6.3
E	分別結晶化	78	120	122	1800	3.5
F	分別結晶化	98	115	125	1400	2.2
G	660P (三洋化成製)	130	137	152	2200	5.6

【0131】＜実施例1＞スチレン-アクリル酸ブチル共重合体150重量部をキシレン2000重量部に溶解し、溶液温度を90℃に上げて攪拌しながら、ワックスC3重量部、ワックスF3重量部を添加した。そして、減圧下で蒸留し、脱溶媒したあと該化合物を取り出し \*

\*た。その後乾燥させ、約3μm以下になるように粉碎し、ワックスC、Fを含有した結着樹脂1を得た（ワックス混合品のDSC測定結果は表2に示す。）。

#### 【0132】

ワックスC、Fを含有した結着樹脂1 100重量部  
磁性酸化鉄 80重量部  
4, 4-メチレン（2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール）  
ビス体（化合物例1） 2重量部

【0133】上記材料を予備混合した後、130℃に設定した二軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級して、重量平均粒径7.6μmのトナー1を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.7重量部とをヘンシェルミキサーで混合（外添）してトナー粒子表面にコロイダルシリカ微粉末を有するトナーを現像剤1とした。ワックスB、Eを2:1の比率で混合した時の物性を表2に記す。また、このトナーの定着性試験、耐オフセット性試験、耐ブロッキング性試験及び画出し試験を行った。

【0134】その結果、良好な低温での定着性及び低温・高温での良好な耐オフセット性が得られた。また、高温高湿、低温低湿下での、朝一の画像濃度、スリーブ上のトナー帯電量、耐久中の画像濃度安定性も良好で、ブロッコ、カブリ、そしてスリーブ汚れもなかった。その結果を表3に記す。

【0135】トナーの評価の試験方法は次の通りである。

#### 【0136】定着性及び耐オフセット性試験

電子写真複写機NP4835（キヤノン株式会社製）の定着器を取り外した改造機に、上記現像剤を投入し、未※

$$(\text{朝一の一枚目の画像濃度}) - (\text{前日の一枚目の画像濃度}) = (\text{朝一画像濃度変化値})$$

【0142】（カブリ）目視で行った。

【0143】

◎ 全く見られない。

○ 画像上の一部分にかすかに現われるが、実用上問題 50

※定着画像を得た。一方、NP4835から取り外した定着器を改造して温度可変の熱ローラー外部定着器とし、これを用いて、未定着画像の定着性試験及び耐オフセット性試験を行った。

【0137】外部定着器のニップを5.5mm、プロセススピードを200mm/sに設定し、100℃～240℃の温度範囲で5℃おきに温調して、各々の温度で未定着画像の定着を行い、得られた定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の加重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下となる定着温度を定着開始温度とした。

【0138】オフセットは、目視で未定着のトナーによる画像汚れのでなくなる温度を低温オフセットフリー始点とし、温度を上げオフセットのでない最高温度を高温オフセットフリー終点とした。

#### 【0139】画出し試験

電子写真複写機NP4835（キヤノン株式会社製）を用い、30℃/80%、15℃/10%、23℃/60%のそれぞれの環境で10,000枚の画出しを行った。

【0140】（朝一画像濃度評価）

【0141】

【数1】

なし。

△ 画像上の全面にかすかに現われる。

× 画像上の全面に著しく現われる。

【0144】（トナー帯電量評価）朝一画出し50枚目

にスリーブ上のトナーの帯電量を測定した。

【0145】(ブロッチ) 画出しスタートから500枚目でスリーブ上を目視する。

【0146】

◎ 全く見られない。

○ トナー担持体上にわずかに見られるが、画像上には現れない。

△ トナー担持体上に見られ、画像上にもかすかに現れる。

× 画像上に著しく現れる。

\*10

ワックスC, Eを含有した結着樹脂2	100重量部
磁性酸化鉄	80重量部
4, 4-メチレン(2-フェニル-4-メチルイミダゾール)	
ビス体(化合物例2)	3重量部

【0150】上記材料を用いる以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径8.0 $\mu$ mのトナー2を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.8重量部をヘンシェルミキサーで混合(外添)して、現像剤2を得、実施例1と同様に評価を行った。結果は表3に示す。

※20

ポリエステル樹脂(酸価4 KOHmg/g)	100重量部
磁性酸化鉄	80重量部
4, 4-メチレン(2-ベンジル-4-メチルイミダゾール)	
ビス体(化合物例3)	2重量部
ワックス混合品B, E	4重量部

【0153】上記材料を用いる以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径8.2 $\mu$ mのトナー3を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.8重量部をヘンシェルミキサーで混合(外添)して、現像剤3を得、実施例1と同様に評価を行った。★30

★た。結果は表3に示す。

【0154】<実施例4>実施例3と同様にして、ワックスE3重量部の代わりにワックスF3重量部を用いて、ワックス混合品E, Fを得た。

【0155】

ポリエステル樹脂(酸価4 KOHmg/g)	100重量部
磁性酸化鉄	80重量部
4, 4-メチレン(2-ウンデシル-4-エチルイミダゾール)	
ビス体(化合物例3)	3重量部
ワックス混合品E, F	4重量部

【0156】上記材料を用いる以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径6.8 $\mu$ mのトナー4を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.9重量部をヘンシェルミキサーで混合(外添)して、現像剤4を得、実施例1と同様に評価を行った。結果は表3に示す。

【0157】<比較例1>実施例1と同様にして、4, 4-メチレン(2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール)ビス体(化合物例1)2重量部の代わりにニグロシン2重量部を用いて、7.6 $\mu$ mのトナー5を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.8重量部をヘンシェルミキサーで混合(外添)して、現像剤5を得、実施例1と同様に評価を行った。

【0158】表3に示すように、低温定着性および低温

\*【0147】(スリーブ汚れ) 複写10, 000枚後メチルエチルケトン溶剤を含んだシルボン紙でスリーブ上の一部を清掃し、その後ベタ黒を1枚複写する。そしてベタ黒濃度の濃淡の状態でスリーブ汚れの有無を判断する。

【0148】<実施例2>実施例1と同様にして、ワックスF3重量部の代わりにワックスE3重量部を添加し、ワックスを含有した結着樹脂2を製造した。

【0149】

※【0151】<実施例3>ワックスB3重量部とワックスE3重量部を予め攪拌しながら熔融混合し、冷却固化後、3 $\mu$ m以下に粉碎し、ワックス混合品B, Eを得た。

【0152】

・高温耐オフセット性は良好な結果が得られた。しかしながら、高温高湿下で朝一画像濃度は良好であったが、耐久中の画像濃度低下がみられ、スリーブ汚れが悪かった。そして低温低湿下では、500枚目にブロッチが発生し、画出しを中止した。

【0159】<比較例2>実施例1と同様にして、4, 4-メチレン(2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール)ビス体(化合物例1)2重量部の代わりに4級アンモニウム塩を用いて、7.8 $\mu$ mのトナー6を得た。このトナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.8重量部をヘンシェルミキサーで混合(外添)して、現像剤6を得、実施例1と同様に評価を行った。

【0160】表3に示すように、低温定着性および低温・高温耐オフセット性は問題がなかったが、常温下でも



十分な画像濃度が得られず、カブリもひどかった。

【0161】＜比較例3＞実施例1と同様に、ワックスC3重量部及びワックスF3重量の代わりに、ビスコール660P（三洋化成工業社製）6重量部を用いて8.3 $\mu$ mのトナー7を得た。更に実施例1と同様に、トナー100重量部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粉末0.7重量部を外添混合して、現像剤7を得、実施例1と同様に評価を行った。

\*

### ワックス（のみ）の混合品DSC測定結果

ワックス	最大吸熱ピークP <sub>1</sub> を含む吸熱ピーク			最大吸熱ピークP <sub>2</sub> を含む吸熱ピーク		ピーク温度の差[℃]	ピークの高さの比 H <sub>1</sub> : H <sub>2</sub> : H <sub>3</sub>
	吸熱ピークの始点の ワット温度[℃]	最大吸熱ピーク 温度P <sub>1</sub> [℃]	吸熱ピークの終点の ワット温度[℃]	吸熱ピークの始点の ワット温度[℃]	最大吸熱ピーク 温度P <sub>2</sub> [℃]		
B, E	71	85	93	89	109	24	1 : 0.25 : 0.70
B, F	68	82	89	95	106	24	1 : 0.13 : 0.70
C, E	65	79	90	87	105	26	1 : 0.22 : 0.69
C, F	66	75	80	87	105	30	1 : 0.13 : 0.68

【0164】

※20※【表3】

各試験結果のまとめ

実施例	面出し試験 23℃/80%					面出し試験 15℃/10%					面出し試験 30℃/80%					スリーブ 汚れ	定着性試験 耐オフセット試験		
	画像濃度	朝一濃度 変化	カブリ	ブロッチ	帯電量 [ $\mu$ C/ kg]	画像濃度	朝一濃度 変化	カブリ	ブロッチ	帯電量 [ $\mu$ C/ kg]	画像濃度	朝一濃度 変化	カブリ	ブロッチ	帯電量 [ $\mu$ C/ kg]		定着開始 温度 [℃]	低温始点 [℃]	高温始点 [℃]
実施例1	1.35 ~1.38	0.03	◎	◎	9.5	1.33 ~1.38	0.01	◎	◎	10.8	1.28 ~1.35	0.07	◎	◎	7.6	なし	150	140	235
実施例2	1.32 ~1.38	0.03	◎	◎	8.8	1.32 ~1.39	0.01	◎	◎	10.0	1.27 ~1.32	0.07	○	◎	7.3	なし	150	140	230
実施例3	1.25 ~1.30	0.04	○	◎	7.9	1.28 ~1.31	0.03	◎	◎	8.5	1.20 ~1.28	0.08	○	◎	6.7	なし	155	145	230
実施例4	1.22 ~1.32	0.05	○	◎	7.5	1.26 ~1.35	0.03	◎	◎	8.4	1.20 ~1.26	0.09	○	◎	6.8	なし	150	140	235
比較例1	1.28 ~1.28	0.10	△	△	10.0	500枚で中止				18.0	1.25 ~1.30	0.10	×	×	7.1	あり	150	140	235
比較例2	0.88 ~1.15	0.14	×	○	5.8	1.01 ~1.15	0.12	×	○	6.0	0.78 ~1.01	0.15	×	○	4.9	あり	150	140	235
比較例3	1.31 ~1.38	0.03	○	◎	9.2	1.32 ~1.38	0.01	◎	○	10.5	1.25 ~1.31	0.07	◎	○	7.5	なし	165	180	240

【0165】

【発明の効果】本発明は前述したようなワックスと電荷制御剤を用いることにより、低温定着性及び耐オフセット性に優れた、定着温度範囲の広いトナーを提供することができる。

【0166】本発明は高画像濃度、画像濃度安定性、環境安定性に優れたトナーを提供することができる。

【0167】更に、朝一の画像濃度低下が少なく、カブリ、ブロッチ、スリーブ汚染のないトナーを提供するこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーにおけるワックス混合品の昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分の一例を示す図である。

【図2】本発明のトナーにおけるワックス混合品の昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分の他の例を示す図である。

\*【0162】表3に示すように、高温高湿、低温低湿下での、朝一画像濃度、スリーブ上トナーの帯電量、耐久中の画像濃度安定性は良好であったが、低温定着性が185℃と非常に悪く、また耐低温オフセット性も著しく劣るものであった。

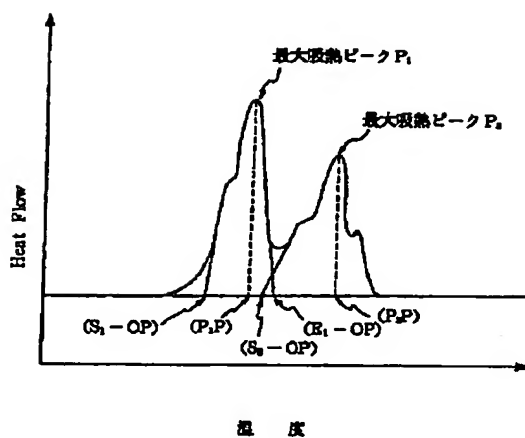
【0163】

【表2】



【図1】

ワックスの昇温時のDSC曲線



【図2】

ワックスの昇温時のDSC曲線

